

贵州大学规划教材——工科基础化学课程教学改革系列  
贵州大学教材建设委员会审核批准

# 大学化学实验(III)

主编 曹建新 肖仁贵

DAXUEHUA

XUESHIYAN



# 大学化学实验(Ⅲ)

主 编：曹建新 肖仁贵

主 审：张长庚 周芝骏



贵州大学出版社

Guizhou University Press

---

## 图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验.3 / 曹建新,肖仁贵主编. -- 贵阳:  
贵州大学出版社, 2011.8

ISBN 978-7-81126-369-5

I. ①大… II. ①曹… ②肖… III. ①化学实验 - 高等学校 - 教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第167273号

---

## 大学化学实验(Ⅲ)

著 者:曹建新 肖仁贵  
责任编辑:申 云 熊曙佳  
出版发行:贵州大学出版社  
印 刷:贵阳佳迅印务有限公司  
开 本:787mm × 1092mm 1/16  
印 张:11  
字 数:221千字  
版 次:2011年8月第1版  
印 次:2013年8月第2次印刷  
印 数:2000册  
书 号:ISBN 978-7-81126-369-5  
定 价:22.00元

版权所有 侵权必究

本书若出现印装质量问题,请与出版社联系调换  
电话:(0851)5981027

# 序

贵州省高等学校教学质量工程“工科大学基础化学教学内容及模式的深化改革与推广实践”教改项目对四大化学(无机、有机、分析、物化)课程进行了整合、重组和优化。在保证知识和理论体系科学性、完整性、系统性的前提下,针对四大化学中重复和脱节部分,将理论知识重新编排和有机结合,同时将原附属于每门课程的实验重新编排,设立为三门独立的实验课程,分别为:

大学化学基础实验(Ⅰ):基本实验技能培养——定性与定量实验;

大学化学基础实验(Ⅱ):有机合成及物理化学原理实验;

大学化学实验(Ⅲ):仪器分析及实验和综合性研究性实验。

《大学化学实验(Ⅲ)》是工科大学基础化学课程体系安排的最后一门实验课程,是化工、食品、材料、生物、环境等有关专业的实验必修课。课程主要内容为常用仪器分析的基本原理,以及以《大学化学基础实验(Ⅰ)》和《大学化学基础实验(Ⅱ)》为基础,为着力培养学生研究能力及创新意识开设的综合型、设计性实验。实验内容新颖,大多源于教师科研成果。该课程的教学要求学生能熟练掌握仪器分析的基本理论知识,了解现代分析仪器在科学研究与生产中的重要作用,同时通过综合型、设计性实验的教与学,使学生掌握科学实验、科学研究的方法,培养创新意识与创新能力。

《大学化学实验(Ⅲ)》既是一本实验课程教材,同时也是一本实验课程指导书。教材共分为三篇:第一篇是常用仪器分析方法原理;第二篇是仪器分析实验;第三篇是综合、设计性实验。

本教材由曹建新教授与肖仁贵教授主编。第一篇和第二篇由曹建新和肖仁贵编写,第三篇由王满力、林倩、刘定富、朱静、谢燕、张煜、杨林、刘飞、郭好、肖仁贵、曹建新等编写,罗西佳、高传平、祝博、柏光山参与了本教材的部分编写和绘图工作。全书由曹建新教授统稿。

本教材由张长庚教授和周芝骏教授共同审稿,审稿过程中给编者提出许多建设性意见,在此表示衷心的感谢。

感谢贵州大学化学与化工实验教学示范中心全体教师对本教材编写的支持和帮助!

感谢本教材所引用文献的作者!

书中不足之处,恳请批评指正,编者谨致谢意!

# 目 录

|                            |      |
|----------------------------|------|
| 第一篇 常用仪器分析方法原理 .....       | (1)  |
| 第一章 电位分析法 .....            | (1)  |
| 1.1 电化学分析法概要 .....         | (1)  |
| 1.2 电位分析法原理 .....          | (2)  |
| 1.3 参比电极 .....             | (3)  |
| 1.4 指示电极 .....             | (5)  |
| 1.5 测定离子活度的方法——直接电位法 ..... | (11) |
| 1.6 电位法应用——测定溶液的 pH .....  | (14) |
| 1.7 电位滴定法 .....            | (15) |
| 第二章 紫外—可见吸光光度法 .....       | (18) |
| 2.1 概述 .....               | (18) |
| 2.2 吸光光度法基本原理 .....        | (18) |
| 2.3 紫外—可见分光光度计 .....       | (31) |
| 2.4 紫外—可见分光光度计应用 .....     | (34) |
| 第三章 红外吸收光谱分析 .....         | (48) |
| 3.1 概述 .....               | (48) |
| 3.2 红外光谱法的基本原理 .....       | (49) |
| 3.3 红外光谱仪结构及样品制备 .....     | (56) |
| 3.4 红外光谱应用 .....           | (58) |
| 第四章 原子发射光谱分析 .....         | (62) |
| 4.1 概述 .....               | (62) |
| 4.2 原子发射光谱法基本原理 .....      | (62) |
| 4.3 原子发射光谱仪 .....          | (65) |
| 4.4 原子发射光谱分析方法 .....       | (71) |
| 第五章 原子吸收光谱分析 .....         | (75) |
| 5.1 概述 .....               | (75) |
| 5.2 原子吸收光谱基本原理 .....       | (76) |
| 5.3 原子吸收光谱仪 .....          | (81) |

|                                     |              |
|-------------------------------------|--------------|
| 5.4 干扰效应及其抑制 .....                  | (84)         |
| 5.5 原子吸收光谱定量分析技术 .....              | (86)         |
| <b>第六章 气相色谱分析法 .....</b>            | <b>(89)</b>  |
| 6.1 气相色谱分析法概述 .....                 | (89)         |
| 6.2 气相色谱分析基本理论 .....                | (89)         |
| 6.3 气相色谱仪 .....                     | (94)         |
| 6.4 气相色谱分析法分离条件的选择 .....            | (96)         |
| 6.5 气相色谱分析应用 .....                  | (99)         |
| <b>第二篇 仪器分析实验 .....</b>             | <b>(104)</b> |
| 实验一 醋酸的电位滴定 .....                   | (104)        |
| 实验二 水中微量氟的测定 .....                  | (107)        |
| 实验三 吸光光度法测定水样中 Fe 含量 .....          | (110)        |
| 实验四 紫外分光光度法测定水样中的苯酚含量 .....         | (114)        |
| 实验五 聚苯乙烯膜和醇系物的红外吸收光谱的测绘 .....       | (117)        |
| 实验六 原子吸收分光光度法测定毛发中的锌 .....          | (119)        |
| 实验七 流动相速度对柱效的影响 .....               | (122)        |
| 实验八 醇系物的分析 .....                    | (126)        |
| <b>第三篇 综合型及设计性实验 .....</b>          | <b>(128)</b> |
| 实验一 聚合硫酸铁的制备及混凝性能测试 .....           | (128)        |
| 实验二 氮化硼的制备及其结构表征、性能测试 .....         | (131)        |
| 实验三 工业木素化学改性及改性产物絮凝性能测试(设计实验) ..... | (133)        |
| 实验四 硼改性酚醛树脂的制备及其表征 .....            | (134)        |
| 实验五 解热止痛药阿司匹林的合成与分析 .....           | (139)        |
| 实验六 安息香及其氧化重排产物合成及表征 .....          | (142)        |
| 实验七 煤基活性碳的制备及其性能表征 .....            | (149)        |
| 实验八 表面活性剂的性质测定及其应用 .....            | (151)        |
| 实验九 硫酸钙晶须的制备及其性能表征 .....            | (154)        |
| 实验十 分子蒸馏技术分离纯化辣椒红色素 .....           | (158)        |
| 实验十一 电石渣制备多种晶形碳酸钙 .....             | (162)        |
| 实验十二 粉煤灰处理工业选矿废水中黄药的实验研究 .....      | (164)        |
| 实验十三 含酚废水的活性炭吸附实验 .....             | (167)        |

# 第一篇 常用仪器分析方法原理

## 第一章 电位分析法

### 1.1 电化学分析法概要

利用物质的电化学性质及其变化规律来进行物质含量分析的方法称为电化学分析法。它通常把待测试样构成电池或电解池,然后根据系统某些物理量(如电流、电位、电导、电荷量等)与待测物含量之间的内在联系进行测定与计算。电化学分析法一般分为三类:

第一类是通过试液的浓度在某一特定实验条件下与化学电池中某些物理量的关系来进行分析的。属于这类分析方法的有电位分析法(电位)、电导分析法(电阻)、库仑分析法(电量)、伏安分析法(电流-电压关系曲线)等。

第二类是以电物理量的突变作为滴定分析中终点的指示,所以又称为电容量分析法。属于这类分析方法的有电位滴定、电导滴定和电流滴定等。

第三类是将试液中某一个待测组分通过电极反应转化为固相,然后由工作电极上析出物的质量来确定该组分的量。这种方法被称为电重量分析法,即电解分析法。

电化学分析有以下特点及发展趋势:

1. 灵敏度、准确度高,适应于痕量甚至超痕量物质的分析。
2. 仪器装置较为简单,操作方便,易于实现自动化,尤其适合于化工生产中的自动控制和在线分析。
3. 选择性好,分析速度快。
4. 应用范围广,能适应多种用途:(1)可用于无机离子的分析,在测定有机化合物中的应用也日益广泛(如在药物分析中);(2)可应用于活体分析(如用超微电极);(3)能进行组成、状态、价态和相态分析;(4)可用于各种化学平衡常数的测定以及化学反应机理和历程的研究。
5. 电化学分析中有些传统分析方法如电导分析、电解分析及经典极谱分析的重要性逐渐下降,应用范围在缩小,但出现一些新方法,如生物与电化学传感器、微电极活体分析及电致发光分析等。

## 1.2 电位分析法原理

电位分析法是电化学分析方法的重要分支,它的实质是通过在零电流条件下测定化学电池两电极间的电位差(电池的电动势)进行分析测定。

电位分析法包括直接电位法和电位滴定法两类。直接电位法是通过测量化学电池电动势来确定被测离子活度的方法,电位滴定法是通过测量滴定过程中化学电池中电动势的变化来确定滴定终点的滴定方法。

电位分析法的理论基础——能斯特公式。该式表示了电极电位  $E$  与化学电池中对应离子活度之间存在的定量关系。

对于氧化还原体系:

$$\begin{aligned} Ox + ne^- &\rightleftharpoons Red \\ E &= E_{Ox/Red}^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \end{aligned} \quad (1-1)$$

式中:  $E^\theta$  是标准电极电位,  $R$  是摩尔气体常数  $[8.31441 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$ ,  $F$  是法拉第常数  $(96486.70 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})$ ,  $T$  是热力学温度,  $n$  是电极反应中传递的电子数,  $a_{Ox}$  及  $a_{Red}$  为氧化态  $Ox$  与还原态  $Red$  的活度。

对于金属电极,还原态是纯金属,其活度是常数 1,则式(1-1)可写为:

$$E = E_{M^{n+}/M}^\theta + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (1-2)$$

由上式可见,测定了电极电位,即可确定离子的活度,这就是电位分析法的理论依据。

在实际工作中,单一电极的电位是无法直接测量的。电位分析法是将一个指示电极与另一个电位恒定的电极(参比电极)同时插入被测样品溶液中组成工作电池来测量其电动势,设电池为:



习惯上用“|”把溶液和固体分开,“||”代表连接两个电极的盐桥。按照国际上公认的规则,把电极电位较高的正极写在电池的右边,电极电位较低的负极写在左边,在计算电池的电动势时,把正极的电极电位减去负极的电极电位,使电池的电动势为正值,于是上述电池的电动势为:

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{参比}} - E_{M^{n+}/M} + \Delta E_{\text{液接}} = E_{\text{参比}} - \left( E_{M^{n+}/M}^\theta + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \right) + \Delta E_{\text{液接}} \quad (1-3)$$

$\Delta E_{\text{液接}}$  为液体接界电位,液体接界电位简称液接电位,是指当两种浓度不同或化学组成不同的溶液相接触时,由于离子迁移速度不同而造成的在界面两边产生的电位差。液接电位是构成化学电池的电动势的一个组成部分,只有当液接电位很小且为恒定值时才可以忽略,仅根据两电极的电极电位之差表示电池电动势。使用盐桥可以使液接电位基本上得到消除。

在温度一定时,  $E_{\text{参比}}$  和  $E_{\text{M}^{n+}/\text{M}}^{\theta}$  都是常数,  $a_{\text{M}^{n+}}$  可以通过测量电池电动势求得, 这就是直接电位法。如果  $\text{M}^{n+}$  是被滴定的离子, 则在滴定过程中电池电动势随着  $a_{\text{M}^{n+}}$  的变化而变化, 即可以根据  $E_{\text{电池}}$  的变化规律指示滴定终点, 这就是电位滴定法。

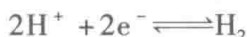
### 1.3 参比电极

参比电极由于其特殊的结构, 是当  $p, t$  恒定时, 其电极电位不随化学电池中待测离子活度变化的电极。参比电极是测量电池电动势、计算电极电位的基准, 因此要求它的电极电位已知而且恒定。在测量过程中, 即使有微小电流通过, 仍能保持不变, 因此参比电极应具有良好的稳定性和重现性。参比电极与测试溶液之间的液体接界电位很小, 可以忽略不计, 并且它容易制作, 使用寿命长。

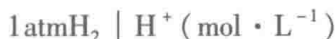
常用的参比电极如下:

#### 1. 标准氢电极(以 SHE 表示)

它由一片浸入氢离子活度等于 1 的溶液中的铂片及溶液本身组成, 通氢气让铂电极表面上不断有氢气泡通过, 以保证电极既与溶液也与气体保持连续接触, 为了增大电极的表面积以吸附氢气, 在铂电极表面镀有一层疏松状态的铂黑, 氢气的分压保持在一个大气压。在标准氢电极中, 铂并不参与电化学反应而只起传递电子的作用, 电流通过氢气和溶液的界面时, 半反应为:



上述氢电极电位与温度、溶液中氢离子活度以及电极表面氢气分压有关, 为了使氢电极电位保持恒定, 必须对上面这些参数严格限定, 标准氢电极的条件是: 溶液中氢离子活度为  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 氢气的分压为  $1\text{atm}$ , 为了方便, 规定在任何温度下标准氢电极的电极电位都是零伏, 其它电极在任何温度下与标准氢电极组成原电池的电动势, 就是该电极在这一温度时的电极电位。

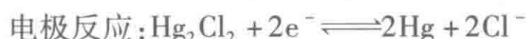


$$E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\theta} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^{+}}^2}{a_{\text{H}_2}} = E_{2\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^{+}} \quad (1-4)$$

由于标准氢电极限定条件要求严格, 使用不太方便, 在实际工作中常采用一个电极电位恒定的电极作为参考标准(二级标准), 即参比电极。常用的参比电极有甘汞电极和银-氯化银电极。

#### 2. 甘汞电极

甘汞电极(如图 1-1 所示)半电池组成:  $\text{Hg}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{固}) \mid \text{KCl}$



电极电位:  $E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\theta + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$  (1-5)

25℃时,甘汞电极的电位主要取决于电极内部溶液中的  $a_{\text{Cl}^-}$ ,而  $a_{\text{Cl}^-}$  取决于 KCl 溶液的浓度(见表 1-1 所示)。

表 1-1 25℃时甘汞电极的电极电位(对 SHE)

| 名 称                           | KCl 溶液的浓度                | 电极电位/V  |
|-------------------------------|--------------------------|---------|
| 0.1mol · L <sup>-1</sup> 甘汞电极 | 0.1mol · L <sup>-1</sup> | +0.3365 |
| 标准甘汞电极(NCE)                   | 1.0mol · L <sup>-1</sup> | +0.2828 |
| 饱和甘汞电极(SCE)                   | 饱和溶液                     | +0.2438 |

此外,甘汞电极的电位随温度的不同而不同,使用时应进行校正。如:对 SCE,  $t^\circ\text{C}$  时电极电位为:

$E = 0.2438 - 7.6 \times 10^{-4}(t - 25)(\text{V})$  (1-6)

3. 银 - 氯化银电极

银 - 氯化银电极(如图 1-2 所示)半电池组成:  $\text{Ag}, \text{AgCl}(\text{固}) \mid \text{KCl}$

电极反应:  $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

或电子转移反应:  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$

电极电位:  $E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^\theta - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$  (1-7)

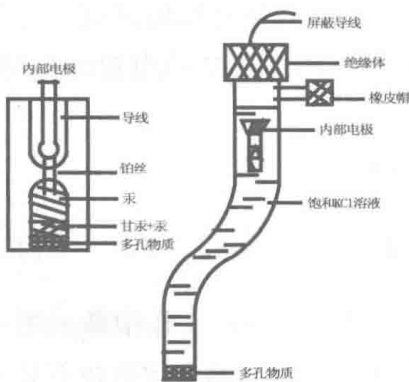


图 1-1 甘汞电极

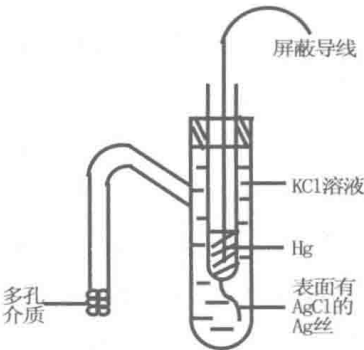


图 1-2 银 - 氯化银电极

25℃时,银 - 氯化银电极电位主要取决于电极内部溶液中的  $a_{\text{Cl}^-}$ ,不同浓度 KCl 溶液的银 - 氯化银电极的电极电位值如表 1-2 所列。

表 1-2 25℃ 时银 - 氯化银电极的电极电位(对 SHE)

| 名 称                                 | KCl 溶液的浓度                 | 电极电位/V  |
|-------------------------------------|---------------------------|---------|
| 0.1 mol · L <sup>-1</sup> 银 - 氯化银电极 | 0.1 mol · L <sup>-1</sup> | +0.2880 |
| 标准银 - 氯化银电极                         | 1.0 mol · L <sup>-1</sup> | +0.2223 |
| 饱和银 - 氯化银电极                         | 饱和溶液                      | +0.2000 |

此外,银 - 氯化银电极的电位随温度的不同而不同, $t^{\circ}\text{C}$  时标准银 - 氯化银电极的电极电位为:

$$E = 0.2223 - 6 \times 10^{-4}(t - 25)(\text{V}) \quad (1-8)$$

从以上参比电极的结构及原理可知,在化学电池中参比电极电极电位之所以保持不变,是因为在其特殊的电化学反应体系中,反应物与生成物的离子活度基本保持不变,依据能斯特方程,其电极电位大小保持不变。

## 1.4 指示电极

化学电池中,电极电位与待测离子发生能斯特响应的电极称为指示电极。

### 一、金属电极

以电子交换反应为基础的电极,即电极反应中有电子的交换,这一类电极被称为金属基电极。根据 IUPAC 的推荐,金属基电极可分为以下几类:

#### 1. 零类电极

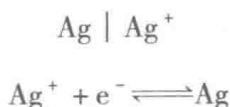
零类电极又称惰性金属电极,一般是把惰性金属(铂或金)的电极插入氧化型和还原型同时存在的溶液中构成。惰性金属电极不参加电极反应,仅起与外电路传递电子的作用。例如,铂电极插入  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的溶液中,组成半电池反应:

$$\begin{aligned} & \text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+} \\ & \text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \\ & E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\theta} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \end{aligned} \quad (1-9)$$

零类电极电位只与溶液中氧化型和还原型的活度有关,这类电极常作氧化还原滴定的指示电极。

#### 2. 第一类电极

第一类电极也称活性金属电极,在半电池反应中包含有一种金属及其相应的离子。例如,银电极由金属银浸入银离子的溶液构成,组成电极及电极反应为:



$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\theta + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (1-10)$$

第一类电极的电位与金属离子活度有关。

### 3. 第二类电极

第二类电极又称金属-金属难溶盐电极,这类电极是由一种金属和一种该金属的难溶盐及一种与难溶盐具有相同阴离子的溶液组成的电极体系。例如由 Hg 和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  固体及 KCl 溶液组成的电极(即甘汞电极)。

在一定条件下,第二类电极的电极电位是由溶液阴离子的活(浓)度所决定的,也称为阴离子电极。

### 4. 第三类电极

这类电极是由金属与两种含有相同阴离子的难解离化合物(或难溶盐),以及被测离子组成的电极体系。例如,  $\text{Hg} \mid \text{HgY}^{2-}, \text{MY}^{(n-4)}, \text{M}^{n+}$  组成电极反应为:

$$\begin{aligned} \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Hg} \\ E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} &= E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\theta + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{M}^{n+}} \end{aligned} \quad (1-11)$$

在一定条件下,汞电极电位仅与  $a_{\text{M}^{n+}}$  有关,因此可用作 EDTA 滴定  $\text{M}^{n+}$  的指示电极。汞电极能用于约 30 种金属离子的电位滴定。汞电极适用的 pH 范围是 2 ~ 11,恰是配位滴定通用的适宜酸度范围。

上面讨论的金属基电极,它们的电极电位来源于电极表面的氧化还原反应,只有少数几种金属基电极能够用于溶液离子活度的测定,这些电极受到溶液中氧化剂、还原剂等许多因素的干扰,因此作为指示电极没有得到广泛应用。金属-金属难溶盐电极所具有的性质,使它们适合于作参比电极。

## 二、离子选择性电极

具有普遍实用价值,能测量离子活度的指示电极是离子选择性电极。离子选择性电极种类较多,按照 IUPAC 的推荐,可分类如下:



这类电极基本上都是薄膜电极,它们是由对某一种离子具有不同程度的选择性响应的膜所构成。膜的一边与被测离子的溶液相接触,膜的另一边则是离子活度一定、溶液合适的参比电极。应用非常广泛的 pH 玻璃电极就是最早被应用的薄膜电极,电极膜是对氢离子有响应的玻璃膜。近年来,在离子选择性薄膜研究方面发展很快,这些薄膜成为很有实际应用价值的离子选择性电极的基础。这里着重介绍具有代表性的 pH 玻璃电极和氟离子电极,并对其它电极作简单介绍。

### 1. pH 玻璃电极

如图 1-3 所示,它的主要部分是一个玻璃泡,泡的下半部为特殊组成的玻璃薄膜,敏感膜是在  $\text{SiO}_2$  ( $x = 72\%$ ) 基质中加入  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $x = 22\%$ ) 和  $\text{CaO}$  ( $x = 6\%$ ) 烧结而成的特殊玻璃膜。厚度约为  $30 \sim 100 \mu\text{m}$ 。在玻璃中装有 pH 一定的溶液(内部溶液或内参比溶液,通常为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ ),其中插入一支银-氯化银电极作为内参比电极。

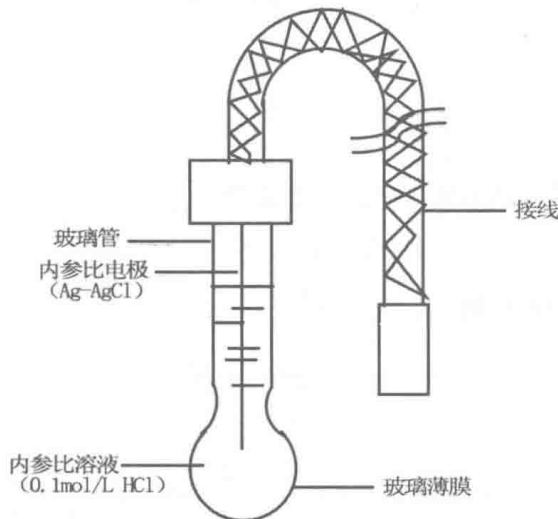
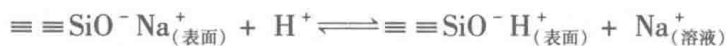


图 1-3 玻璃膜电极

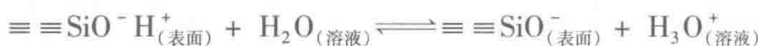
玻璃电极在使用前要在去离子水中浸泡,离子交换理论认为,当玻璃电极浸入水溶液中时,玻璃表面会吸水而使玻璃溶胀,在它的表面形成溶胀的水合硅胶层,这种水合硅胶层是逐渐形成的,只有当玻璃膜浸泡 24 小时以上后,才能完全形成并趋于稳定。其厚度很薄( $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ mm}$ )(约为玻璃膜厚度的  $1/1000$ )。同样,膜内表面与内参比溶液接触,亦已形成水合硅胶层。

在水合硅胶层形成的过程中,伴随着水溶液中  $\text{H}^+$  与玻璃中  $\text{Na}^+$  的交换作用( $\text{Ca}^{2+}$  结合牢固不易交换),此交换反应可表示如下:



由于硅酸盐结构与  $\text{H}^+$  的键合能力远大于  $\text{Na}^+$ ,所以此交换反应的平衡常数很大(约  $10^{14}$ ),因此,浸泡好的玻璃膜表面的电位几乎全部被  $\text{H}^+$  所占据,即形成  $\equiv \text{SiO}^- \text{H}^+$ 。

浸泡好的玻璃膜在膜与溶液的界面上存在如下离解平衡:



若内部溶液和外部溶液的 pH 不同,则膜内、外固液界面上电荷分布不同,这样跨越膜的两侧界面就有一个电势差,即膜电位。

当浸泡好的玻璃膜进入待测试液时,膜外层的水合硅胶层与试液接触,由于  $\text{H}^+$  活度变化,将使上式离解平衡发生移动,此时,就可能有额外的  $\text{H}^+$  由溶液进入水合硅胶层,或由水合硅胶层转入溶液,因而膜外层的固液界面上电荷分布不同,跨越膜的两侧界面的电势差发生改变,这个改变与试液中的  $a(\text{H}^+)$  有关。玻璃膜两侧接界电位的产生不是电子得失的结果,而是离子在溶液和水合硅胶层界面间进行迁移造成的。

由于玻璃膜有两个界面,如果外部溶液和膜界面上的电位差为  $E_{\text{外}}$ ,内表面上电位差为  $E_{\text{内}}$ ,则玻璃膜的膜电位为:  $E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}}$ ,则此玻璃电极的  $E_{\text{玻}} = E_{\text{内参比}} + E_{\text{膜}}$ ,而:

$$E_{\text{外}} = k_{\text{外}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{外}}}}{a'_{\text{H}^+_{\text{外}}}} \quad (1-12)$$

$$E_{\text{内}} = k_{\text{内}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{内}}}}{a'_{\text{H}^+_{\text{内}}}} \quad (1-13)$$

式中,  $a_{\text{H}^+_{\text{外}}}$ 、 $a_{\text{H}^+_{\text{内}}}$  为膜外和膜内溶液氢离子活度;  $a'_{\text{H}^+_{\text{外}}}$ 、 $a'_{\text{H}^+_{\text{内}}}$  为外水合硅胶层和内水合硅胶层中的氢离子活度;  $k_{\text{H}^+_{\text{外}}}$ 、 $k_{\text{H}^+_{\text{内}}}$  为玻璃外、内膜性质决定常数。

若膜内外表面性质相同,则  $k_{\text{外}} = k_{\text{内}}$ ,  $a'_{\text{H}^+_{\text{外}}} = a'_{\text{H}^+_{\text{内}}}$

$$E_{\text{膜}} = E_{\text{外}} - E_{\text{内}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{外}}}}{a_{\text{H}^+_{\text{内}}}} \quad (1-14)$$

$$E_{\text{玻}} = E_{\text{内参比}} + E_{\text{膜}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^{\theta} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+_{\text{外}}}}{a_{\text{H}^+_{\text{内}}}} \quad (1-15)$$

若  $a_{\text{H}^+_{\text{内}}}$  和  $a_{\text{Cl}^-}$  为常数,则

$$E_{\text{玻}} = k + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+_{\text{外}}} \quad (1-16)$$

$$\text{在常温下, } E_{\text{玻}} = k + 0.0591 \lg a_{\text{H}^+_{\text{外}}} = k - 0.059 \text{pH} \quad (1-17)$$

上式表明,在一定条件下,玻璃电极膜电位与溶液中  $\text{H}^+$  离子活度的对数之间呈线性关系,这是离子选择性电极法测定离子活度的基础。

玻璃膜电位的产生不是由于电子的得失,而是  $\text{H}^+$  在内外表面水化硅胶层与溶液之间定向迁移的结果( $\text{H}^+$  不穿透玻璃膜)。对于特定的玻璃膜,由于其它离子不能进入晶格产生离子交换,故玻璃电极具有很高的选择性。但是当测定溶液酸度太大( $\text{pH} < 1$ ) 时,电位值偏高产生“酸差”;当  $\text{pH} > 12$  或钠离子浓度较高时,测得的 pH 比实际数值偏低,这种现象称之为碱差(钠差)。

玻璃电极的优点是不受溶液中氧化剂、还原剂、颜色及沉淀的影响,不易中毒,不足之处是电极内阻高,且电阻随温度变化,一般只能在  $5 \sim 60^\circ\text{C}$  的范围内使用。目前在 pH

测定中通常将参比电极和玻璃电极组合在一起形成 pH 复合电极。

## 2. 晶体(膜)电极

电极的薄膜一般是由难溶盐经过加压或拉制成单、多晶或混晶的活性膜。晶体膜电极是目前品种最多、应用最广泛的一类离子选择性电极。

由于膜的制作方法不同,晶体膜电极可分为均相膜电极和非均相膜电极两类:均相膜电极的敏感膜由一种或几种化合物的均匀混合物的晶体构成;非均相膜电极的敏感膜是将难溶盐均匀地分散在惰性材料中制成的敏感膜,其中电活性物质对膜电极的功能起决定性作用,惰性物质可以是硅橡胶、聚氯乙烯、聚苯乙烯、石蜡等。

氟电极是一种均相膜电极,其基本构造见图 1-4。

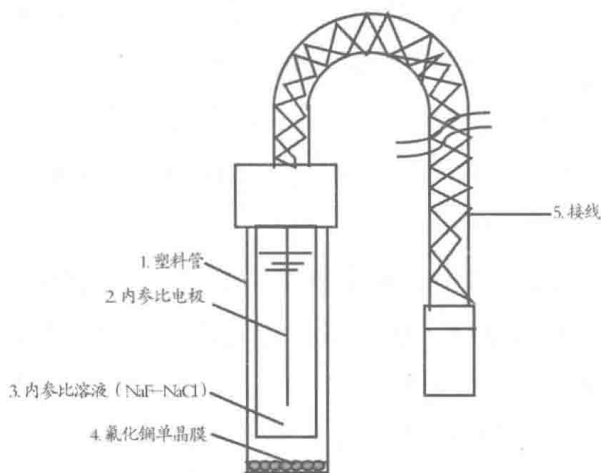


图 1-4 氟离子选择性电极

氟电极敏感膜由掺有  $\text{EuF}_2$  (或  $\text{CaF}_2$ ) 的  $\text{LaF}_3$  单晶膜(单晶切片)构成,掺杂的目的有两个:一是造成晶格缺陷(空穴);二是降低晶体的电阻,增加导电性。将氟化镧单晶封在塑料管的一端,  $\text{LaF}_3$  的晶格中有空穴,在晶格上的  $\text{F}^-$  可以移入晶格邻近的空穴而导电。对于一定的晶体膜,离子的大小、形状和电荷决定其是否能够进入晶体膜内,故膜电极一般都具有较高的离子选择性。

内参比电极由  $\text{Ag} - \text{AgCl}$  电极(管内)构成。

内参比电极电解质为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl} + 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$  混合溶液,  $\text{F}^-$  用来控制膜内表面的电位,  $\text{Cl}^-$  用以固定内参比电极的电位。

膜电位:氟化镧单晶中可移动的是  $\text{F}^-$  (亦即传导电荷),所以膜电位反映试液中  $\text{F}^-$  活度:

$$E_{\text{膜}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{F}^-, \text{内}}}{a_{\text{F}^-, \text{外}}} \quad (1-18)$$

氟电极的电位为  $E_{\text{F}} = E_{\text{内}} + E_{\text{膜}}$  ( $E_{\text{内}}$ ——内参比电极电位)。

$E_{\text{内}}$  和  $a_{\text{F}^-, \text{内}}$  和为定值时,则:

$$E_F = k - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} \quad (1-19)$$

氟电极使用线性范围为  $1 \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 适宜的 pH 范围在 5 ~ 7 之间, 酸度太低,  $\text{OH}^-$  会使电极膜溶解, 酸度太高,  $\text{F}^-$  会形成 HF 或  $\text{HF}_2^-$ , 不能被电极响应; 镧的强配位剂会使电极膜溶解, 产生  $\text{F}^-$  而干扰测定, 此外, 溶液中能与  $\text{F}^-$  生成稳定络合物或难溶化合物的离子(如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )也有干扰, 通常用加入隐蔽剂来消除干扰。

### 3. 气敏电极

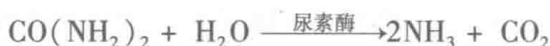
气敏电极由离子敏感电极、参比电极、中间电解质溶液和憎水性透气膜组成。它是通过界面化学反应而产生电位, 气敏电极在工作时, 试样中待测气体扩散通过透气膜, 进入离子敏感膜与透气膜之间形成的中间电解质溶液薄层, 使其中某一离子活度发生变化, 由离子敏感电极指示出来, 间接测定透过的气体。例如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{SO}_2$  等气体可引起 pH 值的变化, 可用 pH 玻璃电极指示 pH 变化; HF 与水产生  $\text{F}^-$ , 可用氟离子选择电极指示其变化。除上述气体外, 气敏电极还可以测定  $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{Cl}_2$  等。

### 4. 生物电极

生物电极是将生物化学和电分析化学相结合而研制成的电极, 其特点是将电位法电极作为基础电极, 生物酶膜或生物大分子膜作为敏感膜而实现对底物或生物大分子进行分析。如酶电极、微生物电极、电位法免疫电极、组织电极等都属于生物电极。

酶电极的分析原理是基于用电位法直接测定酶促反应中反应物的消耗或生成物的产生而实现对底物分析的一种方法。酶是具有生物活性的催化剂, 酶的催化反应选择性强, 催化效率高, 而且大多数酶催化反应可在常温下进行。酶电极就是利用酶的催化活性, 将某些复杂化合物分解为简单化合物或离子, 而这简单化合物或离子, 可以用电位法测出, 从而间接测定这些化合物。

如尿素可以被尿酶催化分解, 反应如下:



尿酶产物  $\text{NH}_3$  可以通过气敏氨电极测定, 从而间接测定出尿素的浓度。

## 三、离子选择性电极的选择性

离子选择性电极的电位与待测离子活度的对数之间呈线性关系, 或者说只对欲测离子产生电位响应。但事实上电极除了对待测离子有响应, 对其它共存离子也能产生不同程度的响应。我们把待测离子叫做响应离子, 其它共存离子叫做干扰离子。

设  $i$  为某离子选择性电极的待测离子,  $j$  为共存的干扰离子,  $z_i$  及  $z_j$  分别为  $i$  离子及  $j$  离子的电荷, 则考虑了干扰离子的膜电位的通式为:

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln [a_i + K_{ij} (a_j)^{z_i/z_j}] \quad (1-20)$$

式(1-20)说明:

(1)对阳离子响应的电极, $K$ 后取正号;对负离子响应的电极, $K$ 后取负号。

(2) $K_{i,j}$ 为干扰离子 $j$ 对欲测离子 $i$ 的选择性系数,其物理意义为:在相同的测定条件下,待测离子和干扰离子产生相同电位时待测离子的活度 $a_i$ 与干扰离子活度 $a_j$ 的比值,即 $K_{i,j} = a_i / a_j$ 。

(3)通常 $K_{i,j} \ll 1$ ,  $K_{i,j}$ 值越小,表明电极的选择性越高。例如, $K_{i,j} = 0.001$ 时,意味着干扰离子 $j$ 的活度比待测离子 $i$ 的活度大1000倍时,两者产生相同的电位。

(4)选择性系数严格来说不是一个常数,在不同离子活度条件下测定的选择性系数值各不相同。

利用选择性系数可以判断电极选择性的好坏,粗略估计干扰离子对测定所带来的误差。根据 $K_{i,j}$ 的定义:

$$\begin{aligned} \text{相对误差} &= \frac{a_{i\text{测}} - a_i}{a_i} \times 100\% = \frac{a_i + K_{i,j}(a_j)^{z_i/z_j} - a_i}{a_i} \times 100\% \\ &= \frac{K_{i,j}(a_j)^{z_i/z_j}}{a_i} \times 100\% \end{aligned} \quad (1-21)$$

例如, $K_{i,j} = 10^{-2}$  ( $z_i = z_j = 1$ ),意味着 $a_j$ 一百倍于 $a_i$ 时, $j$ 离子所提供的电位才等于 $i$ 离子所提供的电位。显然, $K_{i,j}$ 愈小愈好。选择性系数愈小,说明 $j$ 离子对 $i$ 离子的干扰愈小,亦即此电极对待测离子的选择性愈好。

例1 设溶液中 $p\text{Br} = 3$ ,  $p\text{Cl} = 1$ ,如用溴离子选择性电极测定 $\text{Br}^-$ 离子活度,将产生多大误差? 已知电极的选择性系数 $K_{\text{Br}^-, \text{Cl}^-} = 6 \times 10^{-3}$ 。

$$\text{解: 已知相对误差} = \frac{K_{i,j}(a_j)^{z_i/z_j} - a_i}{a_i} \times 100\%$$

将有关已知条件代入上式得:

$$E_r\% = 6 \times 10^{-3} \times 10^{-1} / 10^{-3} \times 100\% = 60\%$$

## 1.5 测定离子活度的方法——直接电位法

用离子选择性电极测定离子活度时也是将它浸入待测溶液而与参比电极组成化学电池,并测量其电动势。如用氟选择性电极测定氟离子活度时,可组成下列工作电池:



SCE       $\Delta E_{\text{液接}}$        $E_{\text{膜}}$       内参比电极

电池电动势:  $E = (E_{\text{AgCl/Ag}} + E_{\text{膜}}) - E_{\text{SCE}} + \Delta E_{\text{液接}} + \Delta E_{\text{不对称}}$

而 $E_{\text{膜}} = K - 2.303RT/F \cdot \lg a_{\text{F}^-}$

$$\begin{aligned} E &= [E_{\text{AgCl/Ag}} + K - (2.303RT/F) \cdot \lg a_{\text{F}^-}] - E_{\text{SCE}} + \Delta E_{\text{液接}} + \Delta E_{\text{不对称}} \\ &= K' - (2.303RT/F) \cdot \lg a_{\text{F}^-} \end{aligned} \quad (1-22)$$